



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 13 998 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**D 21 H 17/70**  
D 21 H 11/16  
D 21 H 23/04

21 Aktenzeichen: 101 13 998.5  
22 Anmeldetag: 22. 3. 2001  
43 Offenlegungstag: 26. 9. 2002

DE 101 13 998 A 1

71 Anmelder:  
Voith Paper Patent GmbH, 89522 Heidenheim, DE  
74 Vertreter:  
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336 München

72 Erfinder:  
Dölle, Klaus, Menasha, Wis., US; Heise, Oliver,  
Menasha, Wis., US  
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
KLUNGNESS, John H., et.al.: Lightweight, High-  
Opacity Paper: Process Costs and Energy Use  
Reduction. In: Fundamental Advances in the Pulp  
and Paper Industry, AIChE Symposium Series  
No.322, Vol.95, 1999, S.99-102;  
KLUNGNESS, John H., et.al.: Effect of fiber  
loading on paper properties. In: Tappi Journal,  
Vol.79, No.3, S.297-301;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- 54 Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff  
57 Bei einem Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion werden der Faserstoffsuspension vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid und mindestens ein Bleichmittel zugesetzt. Dabei kann es sich bei dem Bleichmittel insbesondere um Peroxid handeln.

DE 101 13 998 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff.

5 [0002] Der zur Papierherstellung verwendete Stoff (Pulp), der insbesondere aus wiedergewonnenem Pulp bestehen kann, muß zunächst entsprechend aufbereitet werden, wobei er üblicherweise z. B. einer Flotation, Dispergierung und Bleichung unterworfen wird, um unerwünschte Bestandteile wie Druckfarben und Stickies zu eliminieren oder zu zerkleinern, so daß diese optisch nicht mehr wahrnehmbar sind und entsprechend bessere optische Werte erreicht werden. Bekanntlich muß ein Bleichprozeß zwischengeschaltet werden, um das Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern zu verhindern oder die mechanisch aufgeschlossenen Fasern auf höhere Weißgrade zu bringen. Zudem ist auch all-  
10 gemein bekannt, daß durch die Zugabe von Füllstoffen oder Füllern insbesondere Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) beim Endprodukt Papier höhere optische Werte erreicht werden können.

[0003] Um eine möglichst starke Bindung der Füllstoffe an die Faseroberfläche zu erreichen, erfolgt die entsprechende Behandlung in jüngster Zeit durch einen sogenannten "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß, wie er beispielsweise in der US-A-  
15 5 223 090 beschrieben ist. Bei einem solchen "Fiber Loading<sup>TM</sup>" Prozeß wird an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials wenigstens ein Zusatzstoff, insbesondere Füllstoff, angelagert. Dabei können die Fasern beispielsweise mit Calciumcarbonat beladen werden. Hierzu wird dem feuchten, desintegrierten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid so zugesetzt, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial vorhandenen Wasser assoziiert. Das so behandelte Fasermaterial wird anschließend mit Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) beaufschlagt.

20 [0004] Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem insbesondere ein Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern infolge des "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozesses verhindert bzw. der bisher übliche Bleichprozeß zumindest teilweise entbehrlich wird.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion, bei dem der Faserstoffsuspension  
25 vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid und mindestens ein Bleichmittel zugesetzt wird. Dabei kann es sich bei dem Bleichmittel insbesondere um Peroxid handeln.

[0006] Aufgrund dieser Ausgestaltung erhält man durch einen "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß unter Verwendung wenigstens eines Peroxids erhöhte optische Werte des Ausgangsrohstoffes, wobei das Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern verhindert bzw. der bisher übliche Bleichprozeß teilweise oder ganz entbehrlich wird.

30 [0007] Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid werden vorzugsweise nach einer den Trockengehalt der Faserstoffsuspension erhöhenden Presse bzw. nach einem Eindicken der Faserstoffsuspension zugesetzt. Der hierbei erzielte Vorteil besteht insbesondere darin, daß Verluste bei dem vorgeschalteten Eindickungsprozeß vermieden und die Filtrate beim Eindicken nicht mit Leim kontaminiert werden, was bedeutet, daß für die Filtrate des Eindickungsprozesses ein niedriger pH-Wert sichergestellt ist. Dabei kann dieser Hilfsstoff in Pulverform oder in Flüssigform zugesetzt werden.  
35 Überdies wird die Prozeßführung und Regelung vereinfacht. Die Zugabe von Branntkalk und/oder gelöschtem Kalk zu einer Fasersuspension kann den pH-Wert bis auf den Wert 12 erhöhen, was für das Filtrat unerwünscht ist. Dabei ergibt sich insbesondere auch eine einfachere Prozeßwasserführung.

[0008] Der angegebene Prozeß ist insbesondere auch bei Frischfasern und Fasergemischen aus 100% mechanisch aufgeschlossenen Fasern (ground wood pulp) anwendbar.

40 [0009] Gemäß einer zweckmäßigen praktischen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Feststoffmassenkonzentration von 5% bis 30% der Fasersuspension zugesetzt, wobei die Feststoffmassenkonzentration der Fasersuspension im Bereich von 20% bis 35% liegt.

[0010] Vorzugsweise werden das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid mit der Faserstoffsuspension vermischt, bevor die Fällungsreaktion ausgelöst wird.

[0011] Auch das Peroxid wird vorzugsweise vor der Auslösung der Fällungsreaktion zugesetzt.

[0012] Indem das Peroxid nach der Leimzugabe bzw. der Zugabe von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid zugesetzt wird, werden höhere optische Werte erreicht, was bedeutet, daß der in der Stoffaufbereitung üblicherweise vorgesehene vorgeschaltete Bleichprozeß, der das Vergilben der Fasern unterbindet, teilweise oder auch ganz entfallen kann.  
50 Durch die Zugabe von Peroxid wird das durch den hohen pH-Wert des Leimes bedingte Vergilben der Fasern unterbunden und zusätzlich eine Bleiche in einem Prozeßschritt durchgeführt. Dieser technologisch kombinierte Prozeß ist in Verbindung mit der Zuführung von Calciumoxid ( $\text{CaO}$ , gebrannter Kalk) oder Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Löschkalk) von entscheidendem Vorteil.

[0013] Der Faserstoffsuspension kann vor der Auslösung der Fällungsreaktion somit insbesondere auch Calciumoxid ( $\text{CaO}$ , gebrannter Kalk) zugesetzt werden.

[0014] Gemäß einer bevorzugten praktischen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Auslösung der Fällungsreaktion Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) bzw. ein Kohlendioxid enthaltendes Medium in die Faserstoffsuspension eingeleitet und dadurch für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und Wasser gesorgt, um die Fasern insbesondere mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.  
60

[0015] Bei dem Beladen der Fasern wird hier also Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen eingelagert, indem dem feuchten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid zugesetzt wird, wobei zumindest ein Teil davon sich mit dem Wasser der Faserstoffmenge assoziieren kann. Das so behandelte Fasermaterial wird dann mit Kohlendioxid beaufschlagt. Überdies kann das entstandene Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) um und zwischen den Fasern eine Suspension bilden. Dabei kann der Begriff "benetzte Faseroberflächen" alle benetzten Oberflächen der einzelnen Fasern umfassen. Damit ist insbesondere auch der Fall mit erfaßt, bei dem die Fasern sowohl an ihrer Außenfläche als auch in ihrem Innern (Lumen) mit Calciumcarbonat beladen werden.

[0016] Demnach könne die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen werden, wobei die Anlagerung an die

benetzten Faseroberflächen durch einen sogenannten "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A-5 223 090 beschrieben ist. In diesem "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß reagiert das Kohlendioxid mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.

[0017] Auch im übrigen kann bei dem Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat insbesondere so vorgegangen werden, wie dies in der US-A-5-223 090 beschrieben ist. Der Inhalt dieser Druckschrift wird hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.

[0018] Wie bereits erwähnt ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei Frischfasern und bei Fasergemischen, die aus bis zu 100% mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen können, anwendbar.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiel unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

[0020] Die einzige Figur der Zeichnung zeigt ein vereinfachtes Prozeßdiagramm für eine beispielhafte Vorbehandlung einer insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung dienenden Faserstoffsuspension zum Beladen der Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion, wobei der Faserstoffsuspension vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Löschkalk) und/oder Calciumoxid und nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid (gebrannter Kalk) wenigstens ein Peroxid zugesetzt wird.

[0021] Die Faserstoffsuspension wird beispielsweise durch Auflösen von Zellstoff oder Altpapier mit Zuschlagstoffen in einem Stofflöser 10 erzeugt und/oder aus nicht getrocknetem Faserstoff, der auch als "never dried pulp" bezeichnet wird, dem Beladungsprozeß zugeführt, z. B. direkt aus einer angeschlossenen Zellstofffabrik kommend.

[0022] Die Faserstoffsuspension kann z. B. im Bereich 12 durch Entwässern mittels einer Presse eingedickt werden, da für den "Fiber Loading<sup>TM</sup>" Prozeß eine höhere Faserstoffmassenkonzentration vorteilhaft ist z. B. (20% bis 35%).

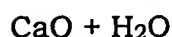
[0023] Der Faserstoffsuspension werden in einem Mischbehälter 14 Calciumhydroxid und gegebenenfalls Calciumoxid zugegeben, in dem das betreffende Gemisch dann durchgemischt wird.

[0024] Nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid wird der Faserstoffsuspension noch vor dem Auslösen der Fällungsreaktion wenigstens ein Peroxid zugesetzt.

[0025] Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid kann der Faserstoffsuspension insbesondere mit einer Massenkonzentration von etwa 5% bis etwa 30% zugesetzt werden, d. h. der Massenanteil des Calciumhydroxids und/oder des Calciumoxids an der Gesamtmasse der zugesetzten Suspension beträgt 5 bis 30%.

[0026] Zur Auslösung der Fällungsreaktion wird in einem Reaktor 16 Kohlendioxid bzw. ein Kohlendioxid enthaltendes Medium in die Faserstoffsuspension eingeleitet, um für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser zu sorgen und dadurch die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.

[0027] Dem Fasermaterial wird also Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) so zugesetzt, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d. h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in ihren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:

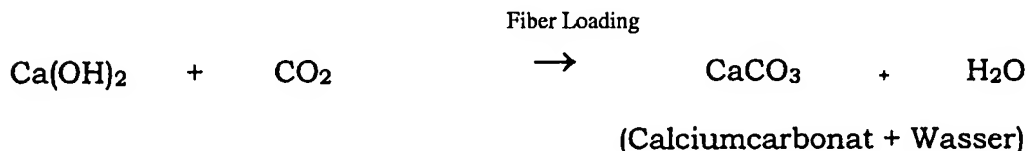


Löschen von gebranntem Kalk

Löschkalk

[0028] Überdies wird, wie bereits erwähnt, Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Löschkalk) und/oder Calciumoxid (gebrannter Kalk) zugesetzt.

[0029] In dem Reaktor 16 wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) bzw. einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt, daß Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich folgende chemische Reaktion ein:



[0030] Demnach werden die optischen Ausgangswerte der Ausgangsrohstoffes durch einen "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß unter Verwendung von wenigstens einem Peroxid erhöht, wobei eine Vergilbung der mechanisch aufgeschlossenen Fasern unterbunden bzw. der bisher übliche vorgeschaltete Bleichprozeß teilweise oder ganz entbehrlich wird.

[0031] Dabei wird Leim bzw. das sogenannte Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid nach der Presse in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Konzentration von etwa 5% bis etwa 30% der Faserstoffsuspension bei 20% bis 35% Konzentration zugesetzt und vermischt, bevor der "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß durchgeführt wird. Dies bringt unter anderem den Vorteil mit sich, daß Verluste bei dem vorgeschalteten Eindickungsprozeß vermieden und Filtrate beim Eindicken nicht mit Leim kontaminiert werden, was bedeutet, daß ein niedriger pH-Wert sichergestellt ist. Zudem wird die Prozeßführung und die Regelung vereinfacht. Darüber hinaus ergibt sich auch eine einfachere Prozeßwasserführung. Dieser Prozeß ist auch anwendbar bei Frischfasern und Fasergemischen, die aus 100% mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen.

[0032] Nach der Leimzugabe wird wenigstens ein Peroxid zugesetzt, wodurch höhere optische Werte erreicht werden, d. h. der bisher übliche vorgeschaltete Bleichprozeß, der das Vergilben der Fasern unterbindet, teilweise oder ganz entfallen kann. Das Vergilben der Fasern wird durch die Zugabe von Peroxid vermieden, wobei zusätzlich eine Bleiche in einem Prozeßschritt durchgeführt wird. Die Zuführung des Brandkalkes oder Calciumhydroxides ermöglicht diesen

technologisch kombinierten Prozeß.

#### Bezugszeichenliste

- 5    **10** Stofflöser  
     **12** Eindickung, Presse  
     **14** Mischbehälter  
     **16** Reaktor

#### Patentansprüche

- 10  
15  
20  
25  
30  
35  
40
1. Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion, bei dem der Faserstoffsuspension vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid und mindestens ein Bleichmittel zugesetzt wird.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffsuspension vor dem Zusetzen von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid eingedickt wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel Peroxid ist.
  4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel aus einer Kombination aus Peroxid und Ozon besteht.
  5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoffsuspension das Peroxid nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid zugesetzt wird.
  6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid nach einer den Trockengehalt der Faserstoffsuspension erhöhenden Presse (12) bzw. nach einem Eindicken der Faserstoffsuspension zugesetzt werden.
  7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Feststoffmassenkonzentration von etwa 5% bis etwa 30% der Fasersuspension zugesetzt wird, wobei die Feststoffkonzentration der Fasersuspension vorzugsweise im Bereich von etwa 20% bis etwa 35% liegt.
  8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid mit der Faserstoffsuspension vermischt werden, bevor die Fällungsreaktion ausgelöst wird.
  9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Peroxid vor der Auslösung der Fällungsreaktion zugesetzt wird.
  10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Auslösung der Fällungsreaktion Kohlendioxid in die Faserstoffsuspension eingeleitet und dadurch für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser gesorgt wird, um die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.
  11. Anwendung des Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei Frischfasern.
  12. Anwendung des Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei Fasergemischen, die aus bis zu 100% mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen können.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

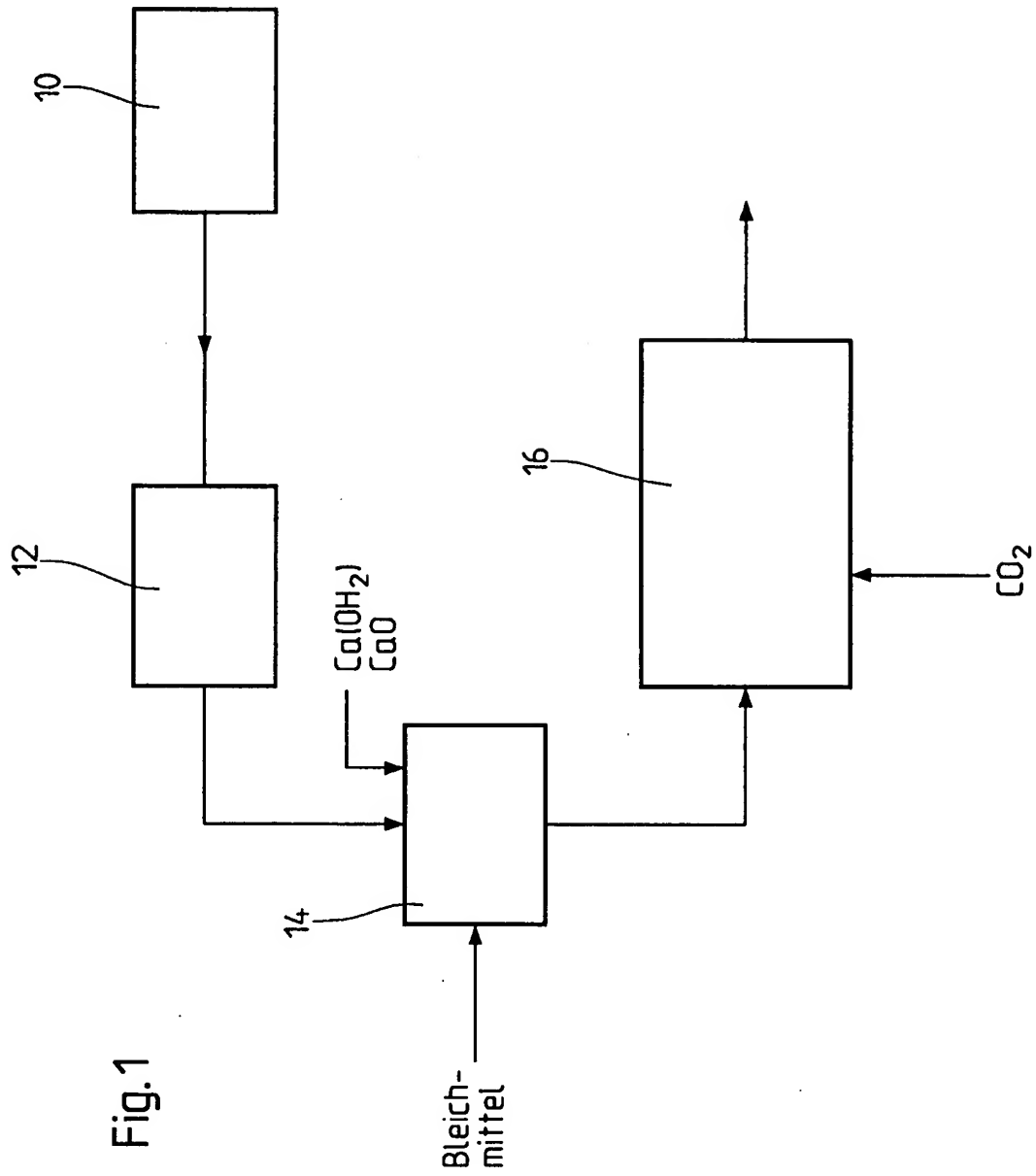


Fig. 1